

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-239164

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

B01J 27/049  
B01J 27/043  
B01J 27/045  
B01J 27/185  
B01J 35/02  
B01J 37/03  
B01J 37/34  
C01B 3/04

(21)Application number : 2000-057978

(71)Applicant : KOREA RES INST OF CHEMICAL  
TECHNOLOGY  
SEIKYU:KK

(22)Date of filing : 29.02.2000

(72)Inventor : PAKU DECHORU  
HAKU SHINKYOKU

(54) CADMIUM SULFIDE-BASED PHOTOCATALYST FOR HYDROGEN GENERATION, ITS MANUFACTURING METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGEN USING THE PHOTOCATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a cadmium sulfide-based photocatalyst for hydrogen generation, showing activity not only in a visible light region adjusted by an optical filter but also in a sunlight region to increase the amount of hydrogen generation and having a semipermanent lifetime, and to provide its manufacturing method and a method for manufacturing hydrogen using the photocatalyst.

SOLUTION: This photocatalyst is represented by chemical formula 1,  $m(A)/Cd[M(B)]S$  (wherein (m) is an electron acceptor consisting of a metal subjected to doping and is at least one kind selected from the group consisting of Pt, Ru, Ir, Co, Rh, Cu, Pd, Ni, and their oxides; A represents the weight percentage of (m) and has a value of 0.12-2.50; M is a metal selected from V, Cr, Al, and P; and B represents the mol% of  $M/(M+Cd)$  and has a value of 0.05-20.00).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-239164  
(P2001-239164A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>         | 識別記号 | F I            | テームコード* (参考) |
|-----------------------------------|------|----------------|--------------|
| B 0 1 J 27/049                    |      | B 0 1 J 27/049 | M 4 G 0 6 9  |
| 27/043                            |      | 27/043         | M            |
| 27/045                            |      | 27/045         | M            |
| 27/185                            |      | 27/185         | M            |
| 35/02                             |      | 35/02          | J            |
| 審査請求 有 請求項の数14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く |      |                |              |

(21) 出願番号 特願2000-57978(P2000-57978)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 500087154

韓国化学研究所

大韓民国大田廣域市楸城区長洞100番地

(71) 出願人 500090095

株式会社青丘

大韓民国大邱廣域市壽城区泛魚2洞165-4

(72) 発明者 パク デ Chol

大韓民国大田廣域市西区▲葛▼馬2洞344-40

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化カドミウム系水素発生用光触媒及びその製造方法とそれを用いる水素の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光フィルタで調整された可視光線領域だけでなく、太陽光線領域でも光触媒が活性を表し、水素生成量が格段に増加し、触媒の寿命が半永久的な硫化カドミウム系水素発生用光触媒及びその製造方法とそれを用いる水素の製造方法を提供することである。

【解決手段】 光触媒は下記の化学式1を有する。

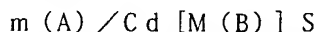
【化学式1】  $m(A)/Cd[M(B)]S$

(前記式で、mは電子受容体で、ドーピングされた金属を示し、Pt, Ru, Ir, Co, Rh, Cu, Pd, Ni又はこれらの酸化物による群の中から選択された少なくとも1種であり、Aはmの重量百分率を示すもので、0.10~2.50の値を有する。MはV, Cr, Al, Pの中から選択された金属であり、BはM/(M+Cd)のモル%を示すもので、0.05~20.00の値を有する。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式1を有することを特徴とする水素発生用硫化カドミウム(CdS)系光触媒。

【化学式1】



(前記式で、mは電子受容体で、ドーピングされた金属を示し、Pt, Ru, Ir, Co, Rh, Cu, Pd, Ni又はこれらの酸化物による群の中から選択された少なくとも1種であり、Aはmの重量百分率を示すもので、0.10~2.50の値を有する。MはV, Cr, Al, Pの中から選択された金属であり、BはM/(M+Cd)のモル%を示すもので、0.05~20.00の値を有する。)

【請求項2】 Cd:Sのモル比は1:0.1~2.8であることを特徴とする請求項1記載の水素発生用硫化カドミウム(CdS)系光触媒。

【請求項3】 Cd:Sのモル比は1:0.6~1.4であることを特徴とする請求項1記載の水素発生用硫化カドミウム(CdS)系光触媒。

【請求項4】 前記Mの値が0.05~20.00となるように、Cd及び前記M含有化合物を水に溶解した後、これに、反応物としてH<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Sのいずれか1種を加え、掻き混ぜてCd[M]S沈殿物を得、pHが7を維持するまで、前記沈殿物を水で洗浄した後、窒素(気流)雰囲気と105~120℃の温度で1.5~3.0時間真空乾燥させた後、この乾燥された前記Cd[M]S沈殿物に、液状の前記m含有化合物を、前記mの含有量が全光触媒の0.10~2.50重量%となるように加えてドーピング処理することを特徴とする硫化カドミウム(CdS)系光触媒の製造方法。

【請求項5】 前記ドーピング処理方法は紫外光照射又は焼成工程を含むことを特徴とする請求項4記載の硫化カドミウム(CdS)系光触媒の製造方法。

【請求項6】 前記M含有化合物はVCl<sub>3</sub>, VOSO<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>による群の中から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項4または5記載の硫化カドミウム(CdS)系光触媒の製造方法。

【請求項7】 前記m含有化合物はH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, RuCl<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub>, Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, IrCl<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>による群の中から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項4または5記載の硫化カドミウム(CdS)系光触媒の製造方法。

【請求項8】 mがPtである場合、窒素雰囲気中で紫外光を照射してドーピング処理する工程を含むことを特徴とする請求項4記載の硫化カドミウム(CdS)系光触

媒の製造方法。

【請求項9】 mがPtである場合、紫外光の照射後、酸化焼成及び還元焼成を行うことを特徴とする請求項4記載の硫化カドミウム(CdS)系光触媒の製造方法。

【請求項10】 前記焼成温度は300~400℃であることを特徴とする請求項9記載の硫化カドミウム(CdS)系光触媒の製造方法。

【請求項11】 前記Cd含有物はCdSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O及びCd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを含むことを特徴とする請求項4または5記載の硫化カドミウム(CdS)系光触媒の製造方法。

【請求項12】 mがPtでない場合、乾燥前に塩酸を加える工程を更に含むことを特徴とする請求項4または5記載の硫化カドミウム(CdS)系光触媒の製造方法。

【請求項13】 請求項1記載の光触媒を、電子供与体としてNa<sub>2</sub>Sを0.15~0.40モル、還元剤としてNaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>を0.20~0.50モル加えた水と接触させて懸濁させ、攪拌しながら、光フィルタ(Light Filter)で調整された可視光線領域の光又は太陽光を照射して反応させることを特徴とする光触媒を用いる水素発生方法。

【請求項14】 前記反応条件は10~60℃の温度及び真空~2気圧であることを特徴とする請求項13記載の光触媒を用いる水素発生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規の水素発生用光触媒及びその製造方法とそれを用いる水素の製造方法に関するもので、より詳しくは、光反応による水からの水素の製造に使用される新規の硫化カドミウム(CdS)系光触媒及びその製造方法とそれを用いる水素の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素はアンモニア、メタノールなどの製造原料として使用され、飽和化合物を生成させる水素化反応の必須原料である。同時に、水素添加反応、脱硫反応、脱窒素反応、脱金属反応などのような水素処理工程に使用されており、特に、最近の地球温暖化の主要原因として注目を浴びている二酸化炭素の固定化反応に必ず使用されている。また、水素は清浄な代替エネルギーの一つで、現在の化石原料に代わる未来のエネルギー源として大きく期待されている。

【0003】水素を製造する方法として従来用いられて来たものには、ナフサ及び天然ガスのような化石燃料を改質して水素を製造する方法、高温で鉄と水蒸気を接触させる方法、アルカリ金属と水を反応させる方法、及び水の電気分解などが挙げられる。

【0004】しかし、これらの方法は根本的に多くのエネルギーを必要とするため、決して経済的ではない。化

石燃料の改質の場合は、は多量の二酸化炭素を副生させる問題があり、また、水の電気分解の場合は、電極の寿命と、副生する酸素の処理という問題が常に存在する。このような根本的な問題のため、実際の水素製造設備には高い費用がかかっていた。

【0005】一方、自然界での水素はたいいてい水の形態で存在し、また、そのほかの無機化合物として存在している。気体状態の水素は、比重が小さいため、大気中に存在する量は非常に少ない。

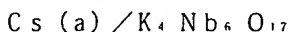
【0006】また、無機化合物の形態として存在する水素は、純粋に分離することが技術的に難しいだけでなく、分離過程に高い費用がかかるので経済性がなく実際のでない。したがって、水から水素を効率的に製造する技術は非常に意味がある課題であった。

【0007】水から水素を効率的に製造する技術には、近年注目されているものとして光触媒を用いる水の分解技術が挙げられる。水素製造用光触媒に関する先行技術はその数はまだ少なく、日本国特開昭62-191045号、同63-107815号、そして本発明者による下記の出願がある。

【0008】前記日本国特開昭62-19045号は、希土類元素化合物を光触媒として使用し、 $\text{Na}_2\text{S}$ 水溶液の光分解反応により水素を発生させることを特徴とし、可視光線に光触媒が活性を呈する利点がある。前記日本国特開昭63-107815号は、ニオブとアルカリ土類金属の複合酸化物を光触媒として使用し、メタノール水溶液の光分解反応により水素を発生させることを特徴とし、これもやはり可視光線に触媒が活性を示す利点がある。しかしながら、前記両技術による水素製造方法は、水素生成量において、その発生量が10ml/0.5ghr程度と非常に少ないという問題があった。

【0009】前記のような問題点を解決するためのものとして、本発明者による韓国特許出願第95-7721号、同95-30416号、同96-44214号が挙げられる。前記韓国特許出願第95-7721号の技術は、下記の化学式2で表示される光触媒を使用し、ホルムアルデヒド、アルコールなどの含酸素有機物促進剤が混合された水溶液に紫外光を照射して水素を発生させることを特徴とする。

【0010】【化学式2】



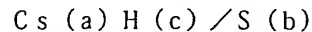
(前記化学式2で、aは $\text{K}_x\text{Nb}_y\text{O}_{17}$ 担体に対するCsの支持量を示す重量百分率で、0.05~5.0の値を有する。)

【0011】この技術は環境に無害であり、常温で水素を発生させ得る利点があるが、水素発生促進剤として含酸素有機物を使用しなければならないという問題がある。即ち含酸素有機物を使用すると、反応後には反応物の再使用が不可能になるという欠点がある。

【0012】そして、前記韓国特許出願第95-304

16号の技術は、下記の化学式3で表示される光触媒を使用し、環境に無害であり、含酸素有機物促進剤を使用しなくても多量の水素を常温のような低温で効果的に発生させることを特徴とする。

【0013】【化学式3】

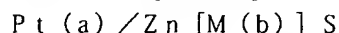


(前記化学式3で、aは担体に対するCsの支持量を示す重量百分率で、6.0以下の値を有する。HはNi, Co, Feの中から選択された助触媒で、Csの支持後、混合、支持するものであり、cは(Cs+H)に対するHの重百分率を示すもので、50.0以下の値を有する。Sは担体で、ZnとSが1:0.1~2.8のモル比を有する高純度ZnS系混合物を示し、bはZnS系混合物中の無機体の重量百分率で、50以内の値を有する。)

【0014】この技術はやはり環境に無害であり、常温で含酸素有機物促進剤なしに多量の水素を発生するという大きな利点があるが、触媒の寿命ないし安定性に問題点がある。すなわち、セシウム(Cs)のようなアルカリ金属を光担体に支持させた場合、水素生成量は韓国特許出願第95-7721号の場合に比べて数倍増加する反面、触媒の安定性は非常に弱化する欠点がある。

【0015】また、前記韓国特許出願第96-44214号の技術は下記の化学式4で表示される光触媒を使用する。環境に無害であり、可視光線でも光触媒が活性を呈する。のみならず、光触媒の製造方法が比較的簡単であり、また、得られた触媒の安定性が良く、寿命が電子供与体及び還元剤の存在に依存するものの極めて長く、水素発生量も先の特許に比べたいへん良好であることを特徴とする。

【0016】【化学式4】



(前記化学式4で、aは光触媒中のPtの重量百分率を示し、0.1~3.5の値を有し、Mは助触媒で、Co, Fe, Ni, Pの中から選択された1種の元素であり、bは助触媒であるM成分のモル%を示す。)

【0017】この技術は先の先行技術と同様に、環境に無害であり、可視光線領域でも光活性を呈し、Csの代わりにPtでドーピング(Doping)することにより触媒の安定性が増大した。しかしながら助触媒の選択幅が狭く、水素生成量が多少足りないという問題が残った。また、その製造方法において、2回にわたって焼成しなければならない、特に、1次焼成後、エッチング処理してから再び洗浄しなければならない点が工程上の問題点として指摘されていた。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、光フィルタで調整された可視光線領域でだけでなく、太陽光線領域でも光触媒が活性を示し、水素生成量

が格段に増加し、寿命も半永久的な水素発生用光触媒を提供することである。

【0019】

【課題を解決するための手段】前述した課題を達成するために本発明は、下記の化学式1を有することを特徴とする水素発生用硫化カドミウム(CdS)系光触媒である。

【化学式1】

$m(A)/Cd[M(B)]S$

(前記式で、mは電子受容体で、ドーピングされた金属10を示し、Pt, Ru, Ir, Co, Rh, Cu, Pd, Ni又はこれらの酸化物による群の中から選択された少なくとも1種であり、Aはmの重量百分率を示すもので、0.10~2.50の値を有する。MはV, Cr, Al, Pの中から選択された金属であり、BはM/(M+Cd)のモル%を示すもので、0.05~20.00の値を有する。

【0020】また、本発明は、Mのモル%が0.05~20.00となるように、Cd及びM含有化合物を水に溶解した後、これに、反応物としてH<sub>2</sub>S又はNa<sub>2</sub>S20を加え、掻き混ぜてCd[M]S沈殿物を得、pHが7を維持するまで、この沈殿物を水で洗浄した後、洗浄された沈殿物を窒素(気流)雰囲気中で真空乾燥させ、この乾燥されたCd[M]S沈殿物に、液状のm含有化合物を、mの含有量が0.10~2.50重量%となるように加えてドーピング処理することを特徴とする光触媒の製造方法である。

【0021】さらに、本発明は、本発明者の先行技術と同様に、本発明による光触媒を、電子供与体としてNa<sub>2</sub>Sを、還元剤としてNaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>をそれぞれ加えた30水に懸濁させ、光フィルタで調整された可視光線領域の光又は太陽光を照射させることを特徴とする水素製造方法である。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。前記化学式1において、mは電子受容体(Electron Acceptor)で、ドーピング金属を示すものであり、Pt, Ru, Ir, Co, Rh, Cu, Pd, Niの中から選択された金属又はこれらの酸化物であり、0.10~2.50重量%の値を有する。0.10未満の場合、水素発生量が低下し、触媒の安定性が悪くなるという問題があり、反面、2.50を超える場合、水素発生量が却って減少するのみならず、触媒の製造原価が増加するという問題を生じる。

【0023】触媒に添加される成分MはV, Cr, Al, Pの中から選択された元素であり、BはM+CdのM量をモル%で示したもので、0.05~20.00の値を有する。この範囲未満の場合には触媒の機能が喪失されるという問題があり、この範囲を超える場合には水素生成量が減少するという問題を生じる。

【0024】CdとSの適切なモル比は1:(0.1~2.8)であり、より好ましくは1:(0.6~1.4)である。効果的な触媒の能力はこの範囲内で発揮される。

【0025】光触媒の製造方法において、mがPtである場合には、窒素雰囲気下で紫外光を照射した後、焼成してCd[M]S上にPtがドーピングされるように処理することが好ましい。好ましい例としては、得られたCd[M]S沈殿物にHydrogen Hexachloroplatinate(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)を加え、窒素気流で雰囲気を取り替えた後、紫外光線を照射し、m(Pt)の含有量が0.10~2.50となるようにした後、これを、pHが7となるまで水で洗浄し、105~120℃で1.5~2.5時間真空乾燥させた後、300~400℃で1.0~2.0時間酸化焼成し、300~400℃で1.0~2.0還元焼成させる方法が挙げられる。

【0026】また、mがPtでない場合の好ましい製造例としては、得られたCd[M]S沈殿物にPtでないmを含有した化合物を選択し、このmの含有量が0.10~2.50の値となるように加えた後、よく掻き混ぜながら濃い塩酸5~6滴を徐々に入れ、得られたスラリーを超音波で1.0~5.0分間処理し、105~120℃で1.5~3.0時間真空乾燥させた後、300~400℃で1.0~3.0時間酸化焼成し、300~400℃で1.0~3.0時間還元焼成させる方法が挙げられる。

【0027】Ptでドーピングされた光触媒の製造において、pHを7に調節した後、乾燥し、酸化及び還元雰囲気中で焼成する理由は、沈殿により得られた光触媒で、電子受容体であるPtを純粋な状態に維持するためである。周知のように、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>の形態で触媒の製造に導入されたPtは、紫外光に露出されることにより硫化カドミウム(CdS)の表面を活性化させるとともに、遊離されたSと結合してPtSに変化し、これを300~400℃の温度で酸化と還元雰囲気中で一定時間を焼成すると、Wurczite構造に変換される。これを300~400℃の温度で1.0~2.0時間焼成することにより、電子受容体であるPtを純粋な状態のPt(O)に転換させることができる。より好ましい焼成温度は320~380℃であるが、この範囲を外れる場合、触媒の寿命と活性が減少する問題を生じる。

【0028】Cdを含有した化合物の例としてはCdSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O及びCd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oなどが挙げられ、Mを含有した化合物の例としてはVCl<sub>3</sub>, VOSO<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>などが挙げられる。mを含有した化合物の例としてはRuCl<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, IrCl<sub>3</sub>, Ni

$(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  などが挙げられる。

【0029】先行技術である本発明者による韓国特許出願第96-44214号では、1次焼成後、酸でエッチング処理を行ったが、本発明による一実施の形態では、光触媒として生成された沈殿物を窒素気流で真空乾燥することにより、1次焼成工程と、これによる酸エッチング処理工程を省略することができる。

【0030】本発明による一実施の形態における水素製造方法では、これら光触媒を、電子供与体として  $\text{Na}_2\text{S}$  を0.15~0.40モル、還元剤として  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  を0.20~0.50モル加えた1次ないし2次蒸留水又は単に前処理した水と接触させて懸濁させ、攪拌しながら5~85℃の温度、0.1~5気圧の条件で光フィルタで調整された可視光線領域の光及び太陽光を照射させることで、光反応を起こさせて、水から水素を良好な効率で発生させることができる。

【0031】ここで、電子供与体と還元剤の濃度範囲を維持することが重要であるが、前記範囲未満であると水素生成量が低下し、また、前記範囲を超えても水素発生量は増加しない。反応条件は10~60℃の温度と真空~2気圧が適当である。

【0032】本発明の一実施の形態による光触媒は、電子供与体及び還元剤を反応界に繰り返し投入し反応を進行させると、寿命が半永久的である。従来のZn系光触媒は、1回の投入で、反応時間が6~8時間にすぎないが、本発明の一実施の形態による光触媒は反応時間が20~25時間である。これは、触媒活性が持続的に維持されることを意味する。

【0033】本発明の実施例はつぎのようである。  
 <製造実施例1及び2>下記の表1のような組成を有するように、水250mlに  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と、助触媒として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  と、反応物として  $\text{H}_2\text{S}$  をよく掻き混ぜながら加えて  $\text{CdMS}$  沈殿物を得た。この沈殿物を、pHが7となるまで、水でよく洗浄した後、110℃及び窒素気流の雰囲気中で2時間真空乾燥して  $\text{CdPS}$  粉末を得た。

【0034】この乾燥された  $\text{CdPS}$  粉末に  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Ru}$  の含有量が1重量%となるように加えた後、よく掻き混ぜながら濃い塩酸5~6滴を徐々に注入し、得られたスラリーを超音波で3分間処理した。110℃で2時間乾燥した後、350℃で1.5時間酸化雰囲気中で焼成して、光触媒  $\text{RuO}_2(1.0)/\text{Cd}[\text{Cr}(0.1, 4.76)]$  Sを得た。

【0035】<製造実施例3及び4>製造実施例1において、助触媒として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の代わりに  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  を使用して、光触媒  $\text{RuO}_2(1.0)/\text{Cd}[\text{Al}(0.5, 4.76)]$  Sを得た。

【0036】<製造実施例5>製造実施例1において、

助触媒として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の代わりに  $\text{H}_3\text{PO}_2$  を使用して、光触媒  $\text{RuO}_2(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0037】<製造実施例6>製造実施例5において、酸化雰囲気中で焼成した後、再び350℃で1.5時間還元雰囲気中で焼成し、 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Ru}$  の含有量が1重量%となるように加えて、光触媒  $\text{Ru}(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0038】<製造実施例7>製造実施例6において、 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の代わりに  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Ni}$  の含有量が1重量%となるように加えて、光触媒  $\text{Ni}(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0039】<製造実施例8>製造実施例6において、助触媒として  $\text{H}_3\text{PO}_2$  の代わりに  $\text{VCl}_3$  を使用して、光触媒  $\text{Ni}(1.0)/\text{Cd}[\text{V}(4.76)]$  Sを得た。

【0040】<製造実施例9及び10>製造実施例7において、 $\text{Ni}$  の含有量がそれぞれ0.5, 2.0重量%となるようにして、光触媒  $\text{Ni}(0.5, 2.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0041】<製造実施例11>製造実施例7において、還元雰囲気での焼成段階を省略して、光触媒  $\text{NiO}(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0042】<製造実施例12>製造実施例7において、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の代わりに  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  を使用して、光触媒  $\text{Pd}(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0043】<製造実施例13>製造実施例12において、還元雰囲気での焼成段階を省略して、光触媒  $\text{PdO}(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0044】<製造実施例14>製造実施例12において、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  の代わりに  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  を使用して、光触媒  $\text{Rh}(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0045】<製造実施例15>製造実施例12において、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  の代わりに  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  を使用して、光触媒  $\text{Co}(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0046】<製造実施例16>製造実施例12において、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  の代わりに  $\text{IrCl}_3$  を使用して、光触媒  $\text{Ir}(1.0)/\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  Sを得た。

【0047】<製造実施例17>製造実施例16と同様に実施して得た乾燥粉末  $\text{Cd}[\text{P}(4.76)]$  S に  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  を  $\text{Pt}$  含有量が0.8重量%となるように加えた後、窒素雰囲気中で0.5時間450Wの高圧水銀灯を使用して4cmの距離で紫外光を照射した。水でpHが7となるまで洗浄した後、110℃で2時間乾燥し、350℃で1.5時間酸化雰囲気中で焼成し、これを再び350℃で1.5時間還元雰囲気中で焼成して光触媒

Pt (0.8)/Cd [P (4.76)] Sを得た。

【0048】<製造実施例18>製造実施例17において、Ptの含有量が0.4重量%となるようにして光触媒Pt (0.4)/Cd [P (4.76)] Sを得た。

【0049】<製造実施例19>製造実施例17において、Ptの含有量が2.0重量%となるようにして光触媒Pt (2.0)/Cd [P (4.76)] Sを得た。

【0050】<製造実施例20>製造実施例16と同様に実施して得た乾燥粉末Cd [P (4.76)] SにH<sub>2</sub> PtCl<sub>6</sub>をPt含有量が0.8重量%となるように加えた後、窒素雰囲気中で0.5時間450Wの高圧水銀灯を使用して4cmの距離で紫外光を照射した。水でpHが7となるまで洗浄した後、110℃で2時間乾燥し、この乾燥されたPt/CdPS粉末にRuの含有量が1.0重量%となるようにRuCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>Oを加えた後、よく掻き混ぜながら濃い塩酸を5〜6滴徐々に注入した。得られたスラリーを超音波で3分間処理し、110℃で2時間乾燥した後、350℃で1.5時間還元雰囲気中で焼成して光触媒Pt (0.8)/Cd [P (4.76)] S/RuO<sub>2</sub> (1.0)を得た。

【0051】<製造実施例21>製造実施例20において、RuCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>Oの代わりにNiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを加えて、光触媒Pt (0.8)/Cd [P (4.76)] S/NiO (1.0)を得た。

<製造実施例22>

【0052】製造実施例17において、Ptの含有量が0.8重量%となるようにして光触媒Pt (0.8)/Cd [P (4.76)] Sを得た。

【0053】<製造実施例23>製造実施例7において、NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの代わりにCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を使用して光触媒Cu (1.0)/Cd [P (4.76)] Sを得た。

【0054】<製造実施例24>製造実施例1において、Crの含有量が25重量%となるように変更して光触媒RuO<sub>2</sub> (1.0)/Cd [Cr (25)] Sを得た。

【0055】<製造実施例25>製造実施例7において、Niの含有量が3重量%となるように変更して光触媒Ni (3.0)/Cd [P (4.76)] Sを得た。

【0056】<実施例1〜23及び比較例1及び2>製造実施例1〜25で得られた光触媒0.5gをNa<sub>2</sub>S濃度が0.24モル、NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>濃度が0.35モルである水溶液500mlに入れて懸濁し、閉鎖気体循環界光反応装置に入れ300rpmで攪拌しながら、常温、常圧で500WのXeランプと紫外光を遮断する光フィルタを使用して4cmの距離で可視光を照射した。発生した水素量をガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography) 及びビュレット (Burette) で定量分析した。その結果を下記の表1に示す。

【0057】<実施例24>本実施例は本発明の一実施の形態による光触媒の寿命を確認するためのものである。製造実施例17により得られた光触媒0.5gをNa<sub>2</sub>S濃度が0.24モル、NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>濃度が0.35モルである水溶液500mlに入れ、総100時間にわたって、20時間ごとに、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.24モルおよびNaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0.35モルを、繰り返して投入して発生した水素量を測定した。その結果、発生気体量は平均402 (ml/hr) で、実施例17で得られた水素発生量422 (ml/hr) と類似した。これは、光触媒の寿命が半永久的であることを意味する。

【0058】

【表1】

| 区分     | 触媒  | 発生気体量(ml/hr) |
|--------|---|--------------|
| 実施例 1  | RuO <sub>2</sub> (1wt. %)/Cd[Cr(0.1)]S              | 682          |
| 実施例 2  | RuO <sub>2</sub> (1wt. %)/Cd[Cr(4.76)]S             | 443          |
| 実施例 3  | RuO <sub>2</sub> (1wt. %)/Cd[Al(0.5)]S              | 455          |
| 実施例 4  | RuO <sub>2</sub> (1wt. %)/Cd[Al(4.76)]S             | 518          |
| 実施例 5  | RuO <sub>2</sub> (1wt. %)/Cd[P(4.76)]S              | 529          |
| 実施例 6  | Ru(1wt. %)/Cd[P(4.76)]S                             | 440          |
| 実施例 7  | Ni(1wt. %)/Cd[P(4.76)]S                             | 549          |
| 実施例 8  | Ni(1wt. %)/Cd[V(4.76)]S                             | 431          |
| 実施例 9  | Ni(0.5wt. %)/Cd[P(4.76)]S                           | 240          |
| 実施例 10 | Ni(2wt. %)/Cd[P(4.76)]S                             | 360          |
| 実施例 11 | NiO(1wt. %)/Cd[P(4.76)]S                            | 351          |
| 実施例 12 | Pd(1wt. %)/Cd[P(4.76)]S                             | 408          |
| 実施例 13 | PdO(1wt. %)/Cd[P(4.76)]S                            | 390          |
| 実施例 14 | Rh(1wt. %)/Cd[P(4.76)]S                             | 290          |
| 実施例 15 | Co(1wt. %)/Cd[P(4.76)]S                             | 195          |
| 実施例 16 | Ir(1wt. %)/Cd[P(4.76)]S                             | 331          |
| 実施例 17 | Pt(0.8wt. %)/Cd[P(4.76)]S                           | 422          |
| 実施例 18 | Pt(0.4wt. %)/Cd[P(4.76)]S                           | 285          |
| 実施例 19 | Pt(2wt. %)/Cd[P(4.76)]S                             | 280          |
| 実施例 20 | Pt(0.8wt. %)/Cd[P(4.76)]S/RuO <sub>2</sub> (1wt. %) | 661          |
| 実施例 21 | Pt(0.8wt. %)/Cd[P(4.76)]S/NiO(1wt. %)               | 426          |
| 実施例 22 | Pt(0.8wt. %)/Cd[P(4.78)]S                           | 400          |
| 実施例 23 | Cu(1.0wt. %)/Cd[P(4.76)]S                           | 120          |
| 比較例 1  | RuO <sub>2</sub> (1wt. %)/Cd[Cr(25)]S               | 70           |
| 比較例 2  | Ni(3.0wt. %)/Cd[P(4.76)]S                           | 45           |

【0059】以上、添付図面を参照しながら本発明にかかる硫化カドミウム系水素発生用光触媒及びその製造方法とそれを用いる水素の製造方法の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかでありそれについても当然に本発明の技

\* 術的範囲に属するものと了解される。

#### 【0060】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明によれば、光フィルタで調整された可視光線領域だけでなく、太陽光線領域でも光触媒が活性を示し、水素生成量が格段に増加し、寿命も半永久的な水素発生用光触媒を提供することである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

B 0 1 J 37/03

B 0 1 J 37/03

Z

37/34

37/34

C 0 1 B 3/04

C 0 1 B 3/04

A

(72)発明者 白 振旭

大韓民国大田廣域市儒城区道龍洞431番地

7棟205号



F ターム(参考) 4G069 AA02 AA03 AA08 AA09 BA46A  
BB05C BB08C BB09A BB09B  
BB10C BB12C BC02C BC03C  
BC16A BC16B BC31A BC31B  
BC36A BC36B BC54A BC54B  
BC58A BC67A BC67B BC68A  
BC68B BC70A BC70B BC71A  
BC71B BC72A BC72B BC74A  
BC74B BC75A BC75B BD07A  
BD07B BD08A BD08B CC33  
FB08 FB30 FB57 FC06 FC07  
FC08 FC09